# PLANAR TYPE ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR MEASURING GAS COMPONENT IN GAS MIXTURE AND MANUFACTURE THEREOF

Publication number: JP7209246

Publication date: 1995-08-11

Inventor:

HANSUUIERUKU RENTSU; HARARUTO NOIMAN

Applicant:

**BOSCH GMBH ROBERT** 

Classification:

- international:

G01N27/41; G01N27/407; G01N27/419; G01N27/41; G01N27/407; G01N27/417; (IPC1-7): G01N27/41;

G01N27/419

- European:

G01N27/407B

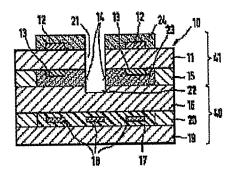
Application number: JP19940302337 19941206 Priority number(s): DE19934342005 19931209 Also published as:

US5507937 (A1) DE4342005 (A1)

Report a data error here

### Abstract of JP7209246

PURPOSE: To provide a planer type electrochemical sensor which measures the gas components of a gas mixture. CONSTITUTION: A planer type electrochemical sensor concerned has a sensor body 10 of such a structure that ceramic sheets 11, 15, 16, 19 are laminated, and a measuring gas chamber 14 is provided in the sensor body 10 and coupled with the measuring gas through a diffusion hole 21. The depth of the diffusion hole 21 reaches inside the adjoining ceramic sheet 16 beyond the gas chamber 14 wherein the value of the depth can be decided by the laser pulse output or a limiting reflection layer. Accordingly the sensor is equipped with a high functional certainty.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# (19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平7-209246

(43)公開日 平成7年(1995)8月11日

(51) Int.Cl.6 G01N 27/41 識別記号 庁内整理番号 FΙ

技術表示箇所

27/419

G01N 27/46

325 L

325 E

G01N 27/46

327 J

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平6-302337

(22)出願日

平成6年(1994)12月6日

(31)優先権主張番号 P4342005.2

(32)優先日

1993年12月9日

(33)優先権主張国

ドイツ (DE)

(71)出願人 390023711

ローベルト ポツシユ ゲゼルシヤフト ミツト ベシユレンクテル ハフツング ROBERT BOSCH GESELL

SCHAFT MIT BESCHRAN

KTER HAFTUNG

ドイツ連邦共和国 シユツツトガルト

(番地なし)

(72)発明者 ハンスーイェルク レンツ

ドイツ連邦共和国 ラインフェルデンーエ ヒターディンゲン ウールベルクシュトラ

一也 5

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

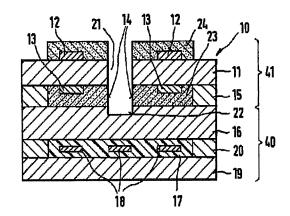
## (54)【発明の名称】 ガス混合物中のガス成分を測定するためのプレーナ型電気化学式センサおよびその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 ガス混合物中のガス成分を測定するためのプ レーナ型電気化学式センサを提供する。

【構成】 該センサは、1つ以上のセラミックシート (11, 15, 16, 19) を一緒に積層したセンサ本 体(10)からなり、センサ本体(10)中に設けられ た測定ガスチャンパ(14)を有し、該チャンパは拡散 孔(21)を介して測定ガスと連結している。拡散孔 (21) は深さが測定ガスチャンパ(14)を越えて隣 接するセラミックシート (16) 中にまで達している。 拡散孔(21)の深さはレーザパルス出力によるかまた は拡散孔(21)の深さを限る反射層によって決定する ことができる。

【効果】 本発明によるセンサは高い機能確実性を有す る。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 層系から構成されたセンサ本体およびセ ンサ本体中に設けられた測定ガスチャンパを有し、該ガ スチャンバに拡散孔が通じている、ガス混合物中のガス 成分を測定するためのプレーナ型電気化学式センサにお いて、拡散孔(21)は深さがガスチャンパ(14)を 越えて少なくとも隣接層 (16,36,55) 中へ達す ることを特徴とするガス混合物中のガス成分を測定する ためのプレーナ型電気化学式センサ。

【請求項2】 拡散孔(21)が隣接層(16,36, 55) 中に、機能しないスペース(22)を形成するこ とを特徴とする請求項1記載のセンサ。

【請求項3】 機能しないスペース(22)が隣接層(1 6.36.55) 中で20~200 µmの深さを有する ことを特徴とする請求項2記載のセンサ。

【請求項4】 セラミックシートを使用して一緒に積層 され、引き続き焼結されるセンサ本体からなり、その際 拡散孔がセンサ本体中に設けられた測定ガスチャンパに 通じている、プレーナ型電気化学的センサの製造方法に おいて、セラミックシートを積層した後、拡散孔(2 20 1) をセンサ本体(10,30,50) 中へ設けること を特徴とするプレーナ型電気化学的センサの製造方法。

【請求項5】 拡散孔(21)をレーザ穿孔を用いてセ ンサ本体(10,30,50)中へ設けることを特徴と する請求項4記載の方法。

【請求項6】 拡散孔(21)を測定ガスチャンパを越 えて隣接するセラミックシート(16,36,55)中 にまで達するように設けることを特徴とする請求項4記 載の方法。

【請求項7】 拡散孔(21)の深さを、センサ本体 30 する。 (10, 30, 50) 中に設けられた反射層(38) に より決定することを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項8】 拡散孔(21)の深さを、所定のレーザ パルス出力により決定することを特徴とする請求項5記 載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

# [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、プレーナ型電気化学的 センサ、詳言すれば層系から構成されたセンサ本体およ びセンサ本体中に設けられた測定ガスチャンパを有し、 該ガスチャンバに拡散孔が通じている、ガス混合物中の ガス成分を測定するためのプレーナ型電気化学式センサ およびその製造方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】ポーラログラフィーの測定原理に従って 動作するこのようなプレーナ型電気化学式センサはたと えばドイツ国特許第3811713号明細書から公知で あり、このようなセンサにおいては陽極ならびに陰極が 測定すべきガス混合物に曝露されている。この場合、陰 極は内側のポンプ電極としてセンサ本体中に設けられた 50 に印刷技術でシートに設けることができる。

ガスチャンパ中で、拡散孔を介してガス混合物と連絡し ている。ドイツ国特許第3811713号明細書から公 知の方法においてはセンサ素子はセラミックシートをス クリーン印刷技術でプリントし、セラミックシートを一 緒に積層し、引き続きセラミックシートを焼結すること によって製造される。ガスチャンバに通じる拡散孔は、 積層および焼結する前に、固体電解質シート中へ押抜き によって設けられる。穿孔された固体電解質シートは拡 散孔の周辺に、劣悪な積層板結合を形成する。拡散孔は 活性機能層の範囲内にあるので、劣悪な積層板結合は同 時にセンサの機能確実性に影響を及ぼすことを意味す

【0003】さらに、実地において、機能層に内燃機関 の排ガスから油微粒子(oil dust)が沈積し、 これによって機能確実性が同様に損なわれることが判明 した。さらに、スクリーン印刷する場合スクリーン印刷 ペーストが拡散孔中へ押込まれ、これが極端な場合には ち密な閉塞を形成し、これがまたしても機能しないセン サを意味する。

【0004】拡散孔を全センサ本体に貫通させることは 既に提案されている。しかし、この構成は機能層の堆積 可能性を明らかに制限する。殊に、参照空気を用いる広 帯域センサにおいては、これが問題を伴なう。この構成 の場合には参照空気通路を拡散孔の範囲に後退させねば ならず、これにより電極はもはや向合っていないので、 センサの内部抵抗が増加する。さらに、ヒータを全面に 構成することができずかつ付加的に排ガスに対して密封 されていなければならない。これは、製造に費用がかか ると共に、センサ本体内での温度分布が悪いことを意味

#### [0005]

【発明の効果】請求項1の特徴部に記載された構成要件 を有する本発明によるポーラログラフィー式センサは、 拡散孔がガスチャンパ下方に機能しないスペースを構成 し、該スペース中に排ガス中に含まれている粒子、たと えば油微粒子(oil dust)が沈降しうるという 利点を有する。さらに提案される本発明方法は、センサ 本体の、殊に機能層の範囲における積層結合が改善され るという利点を有する。さらに、固体電解質シートの堆 積性、ひいてはプレーナ型センサの製造が簡略化され

【0006】従属請求項に記載された手段を用いると、 本発明方法の有利な拡張および改善が可能である。拡散 孔をレーザ穿孔を用いて設けるのが殊に有利である。レ ーザ穿孔は、袋孔の深さを積層結合の厚さとは独立にレ ーザパルス出力により調節可能であるという利点を有す る。他面において、袋孔の深さをレーザパルス出力とは 独立に制限するために、拡散孔の端部で積層結合中に反 射層を組入れるのが有利であり、この場合反射層は同様 3

[0007]

【実施例】図1に示した実施例は、ポーラログラフィー センサとも呼ばれるポンプ電池41のセンサ本体10の 概略構造を示す。第1の固体電解質シート11は、外側 のポンプ電極12 (陽極) および内側のポンプ電極13 (陰極)を備えて完成されている。内側のポンプ電極1 3は、第2の固体電解質シート15中に設けられたガス チャンパ14内に存在する。固定電解質シート15の下 方には第3の固体電解質シート16が存在し、該シート に電気絶縁層17中へ埋設された発熱体が接している。 発熱体18の上方には固体電解質シート19が存在し、 該シートはフレーム20を介して第3の電解質シート1 6と結合している。第3および第4の固体電解質シート 16,19ならびに層17およびフレーム20中に封入 された発熱体18はヒータユニット40を形成する。

【0008】第1の固体電解質シート11中には拡散孔 21が存在し、そのまわりにたとえば電極12および1 3が環状に配置されている。拡散孔21はガスチャンバ 14に通じ、ガスチャンパを越えて袋孔として第3の固 体電解質16中へ延びている。これによって、拡散孔2 20 1はガスチャンパ14の下方に機能しないスペース22 を構成し、この中にガス混合物中に同伴された粒子、た とえば油微粒子が沈降しうる。拡散孔21はたとえば2  $0 \sim 200 \mu$ mの深さで固体電解質シート16中に設け られている。拡散孔21およびガスチャンパ14は内側 ポンプ電極13の方へ拡散路を形成し、その際ガスチャ ンバ14は有利には、拡散障壁23を形成する多孔性材 料で充填されている。外側のポンプ電極12は、有利に は多孔性保護層24で覆われている。

【0009】図2に示したもう1つのセンサ本体30 は、図1に示した実施形とは異なり、広帯域センサ30 に構成されるポーラログラフィーセンサであり、該セン サは大体において図1による既述したポーラログラフィ ーセンサとは、ポンプセル41に対して付加的に、ネル ンストの原理に従って動作する濃淡電池43を有する。

【0010】ポンプ電池41は大体において図1におけ るように構成されている。濃淡電池43は、この実施例 では測定ガス側の固体電解質シート36および参照ガス 側の固体電解質シート37からなる。測定ガス側の固体 電解質シート36は測定電極32を有して構成され、参 40 照ガス側の固体電解質シート37は参照電極33を有し て構成されている。測定電極32は内側のポンプ電極1 2と一緒にガスチャンバ14内に配置されている。しか し、内側のポンプ電極13と測定電極32を一緒に接続 し、その際ガス空間内で1つの電極として位置定めする ことも考えられる。参照電極33は、別の固体電解質シ ート35中に設けられかつ図示されてない通路を介して 大気と結合している参照ガスチャンパ34内に配置され ている。

ガス側の固体電解質シート37との間には、少なくとも 拡散孔22の範囲内に反射層38が配置されている。反 射層38は、電極のように、スクリーン印刷技術で固体 電解質シートの1つにプリントされる。拡散孔31は、 図2によれば反射層38にまで延びているので、機能し ないスペース22の深さは測定ガスの固体電解質シート 36の厚さによって決定される。

【0012】もう1つの固体電解質シート35には第1 実施例による発熱体18および第3のヒータユニット4 0が接続している。

【0013】図1によるポンプ電池10の製造のために は未焼結状態で存在する、たとえばイットリウム安定化 ZrO₂からなる固体電解質シート11を、外側および 内側のポンプ電極12、13と共に、所属する導体路の 傍に、通常の白金・サーメット印刷ペーストを使用して プリントする。同様にイットリウム安定化ZrO2から なる第2の固体電解質シート15は、たとえば円形の打 抜きとして構成されている測定ガスチャンパ14を含有 する。測定ガスチャンバ中にはたとえば同様に、たとえ ば20~30%の多孔度を有する、イットリウム安定化 ZrO2を主体とする多孔性焼結材料を入れる。多孔性 材料の代りに、測定ガスチャンパ22中へ相応する多孔 性成形体を入れることも同様に考えうる。

【0014】ヒータユニットの製造のためには、イット リウム安定化酸化ジルコニウムからなる第3の固体電解 質シート16を、A12O3を主体する電気絶縁層17と 共にプリントする。その後、発熱体18をPt/A12 O<sub>3</sub> サーメットペーストを使用して、電気絶縁層17の 第2の部分ならびにフレーム20を設ける。

【0015】引き続き、4つの固体電解質シート11, 15, 16, 19を加圧下に一緒に積層してセンサ本体 10を形成する。一緒に積層した後、センサ本体10中 へたとえばレーザ加工装置を用いて環状に配置されたポ ンプ電極12,13内に拡散孔21を袋孔として設け、 該袋孔は測定ガスチャンパ14を越えて第3の固体電解 質シート16中にまで達している。拡散孔21を設けた 後、センサ本体を約1400℃の温度で焼結する。引き 続き、少なくとも外側のポンプ電極12上に保護層24 を化粧掛け層(Engobeschicht)として設 ける。

【0016】図2による広帯域センサ42のセンサ本体 の製造は、図1によるポンプ電池41に同様に行なわ れ、その際付加的固体電解質シート35,36,37は 同様に、一緒に積層される。図2による広帯域センサ4 2においては、図1によるポンプ電池とは異なり、少な くともあとで設けられる拡散孔21の範囲内に、付加的 スクリーン印刷工程で、たとえばPtからなる反射層3 8がプリントされる。

【0017】拡散孔21は、図1によるポンプ電池41 【0011】測定ガス側の固体電解質シート36と参照 50 の製造の場合のように、同様に個々の固体電解質シート 5

を一緒に積層した後に設けられる。図2による本実施例においては、拡散孔21は同様にレーザ光線を用いて設けられ、その際拡散孔の深さは反射層38によって限られている。反射したレーザ光線を認知する特殊な装置を用いて、レーザの遮断が行なわれる。この構成はレーザパルス出力を所定の加工深さに応じて正確にプリセットする必要がないという利点を有する。しかし、図2による広帯域センサ42において拡散孔21の深さをレーザパルス出力によって定めることを全く可能であり、この場合反射層38の製造は断念することができ、双方の固10体電解質シート36,37の代りに唯1つの固体電解質シートが使用される。

【0018】ポンプ電池41および濃淡電池43の機能に寄与しない固体電解質シートの代りに、他の材料を使用することもできる。これらのシートは、酸素イオン伝導機能を有しない。望ましい材料はたとえばA12O3である。

【0019】ポンプ電池41のセンサ本体50のもう1 つの実施例は図3から明らかであり、この図では参照ガ スチャンパシート56中に参照ガスチャンパ54が設け 20 られていて、該ガスチャンバは大気に通じている。参照 ガスチャンパ54中には陽極として働くポンプ電極12 が固体電解質シート55に配置されていて、その際固体 電解質シート55は第1実施例の第1固体電解質シート 11の機能を有する。参照ガスチャンパシート36にヒ ータユニット40が接続されていて、その際ポンプ電池 41およびヒータユニット40は一緒に積層される。次 いで、固体電解質シート55上に、陰極として動作する ポンプ電極13がプリントされる。ポンプ電極13上へ 測定ガスチャンパ14を形成する拡散障壁23がプリン 30 トされ、その上にガス密の被覆層57がプリントされ る。記載のプリント層が乾燥した後、レーザ穿孔を用い て拡散孔21を設け、その際拡散孔21はプリント層を 通してプリント層に接する固体電解質シート55中にま で達している。固体電解質シート55中で、拡散孔21

が機能しないスペース22を構成する。拡散孔21を設けた後、センサ本体50を他の実施例におけると同様に 焼結する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例によるセンサ本体の概略断 面図

【図2】本発明の第2実施例によるセンサ本体の概略断 面図

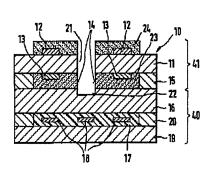
【図3】本発明の第3実施例によるセンサ本体の概略断 面図

#### 【符号の説明】

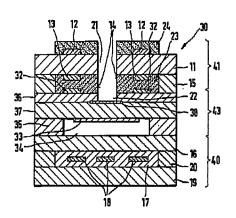
10,30,50 センサ本体

- 11, 15, 16, 19 固体電解質シート
- 12 外側ポンプ電極(陽極)
- 13 内側ポンプ電極(陰極)
- 14 ガスチャンバ
- 17 電気絶縁層
- 18 発熱体
- 20 フレーム
- 21 拡散孔
  - 22 機能しないスペース
  - 23 拡散障壁
  - 2 4 保護層
  - 32 測定電極
  - 33 参照電極
  - 35, 36, 37, 55 固体電解質シート
  - 38 反射層
  - 40 ヒータユニット
  - 41 ポンプ電池
- 7 42 広帯域センサ
  - 43 濃淡電池
  - 54 参照ガスチャンパ
  - 56 参照ガスチャンパシート
  - 57 被覆層

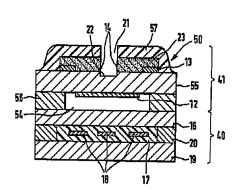
[図1]



[図2]



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6 識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

327 A

(72)発明者 ハラルト ノイマン ドイツ連邦共和国 ファイヒンゲン レー メンシュトラーセ 29-1